

DE

N° 596

# L'ABSORPTION DE L'ALCOOL PERDU

## PENDANT LES FERMENTATIONS

ET

## DU DOSAGE CHIMIQUE DE L'ALCOOL

---

### THÈSE

Présentée et publiquement soutenue devant l'Ecole supérieure de  
Pharmacie de Montpellier

Le juin 1897

PAR

**Jules COTTE**

Né à Marseille

LAURÉAT DE L'ÉCOLE DE PLEIN EXERCICE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE MARSEILLE.

2<sup>me</sup> prix en 1892 (médecine)

1<sup>er</sup> prix en 1893 (médecine)

1<sup>er</sup> prix en 1894 (pharmacie)

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN DE 1<sup>re</sup> CLASSE

---

MONTPELLIER

IMPRIMERIE SERRE ET ROUMÉGOUS, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5  
1897



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41555608\\_0033](https://archive.org/details/IA41555608_0033)

**École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.**

## PROFESSEURS

MM. F. JEANJEAN (\*, I. P. \*), DIRECTEUR *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. COURCHET (I. P. ). . . . .  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Histoire naturelle des médicaments.} \\ \text{Botanique.} \end{array} \right.$

G. MASSOL (I. P. )... Physique.

F. GAY (I. P. )... Pharmacie

C. ASTRE (A. ). . . . . *Chimie générale.*

## COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. IMBERT, chargé du cours..... *Chimie minérale.*

JADIN, chargé du cours . . . . *Minéralogie et Hydrologie.*

PLANCHON, chargé du cours... Matière médicale.

PLANCHON, agrégé ..... *Organographie.*

JADIN, agrégé..... Pharmacie galénique.

## AGRÉGÉS

MM. PLANCHON (A. ).

JADIN (A. ).

IMBERT (A. ) , chargé des fonctions.

*Secrétaire*: H. GOT (I. P. ).

*Secrétaire honoraire:* F.-J. BLAISE (I. P. ).

NOTA.—L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.



## INTRODUCTION

Lorsqu'on veut étudier, d'une façon précise, les levures qui produisent la fermentation alcoolique au point de vue de leur action chimique, pour arriver dans cette voie à des différenciations de races, on se heurte à toutes sortes de difficultés. Les composés chimiques, qui proviennent de la destruction des hydrates de carbone ou qui se forment, en général, sous l'action des levures, sont, en effet, très difficiles à doser. Tous ne nous sont pas connus. Sur certains d'entre eux nous n'avons que des données très vagues; d'autres, tels que les matières albuminoïdes, les gommes, sont d'un dosage si délicat que les chimistes très exercés peuvent seuls l'aborder.

Je pourrais presque en dire autant de la glycérine et de l'acide succinique, beaucoup plus étudiés cependant. On ne possède même pas encore le procédé de dosage idéal pour le plus important et le plus connu de ces produits, l'alcool éthylique.

Cet alcool, un des produits les plus importants de la fermentation, est l'un des grands facteurs de l'industrie moderne et, soit comme aliment, soit comme poison, il est devenu de nos jours un objet de première nécessité.

Il serait donc à souhaiter que l'on eût un procédé sûr, rapide et suffisamment précis qui permît de déterminer avec certitude la teneur en alcool des mélanges qui le contiennent.

On trouvera dans le cours de ce travail le procédé auquel je me suis arrêté. Il me paraît constituer un perfectionnement sur ceux qui ont été proposés jusqu'à ce jour.

D'autre part, en faisant l'étude des ferments figurés, si l'on veut savoir exactement combien une levure donnée a produit d'alcool en transformant une quantité de sucre déterminée à l'avance, il faut tenir compte de l'alcool perdu ; car il se fait pendant la fermentation de l'acide carbonique dont les bulles, très fines, après avoir énergiquement brassé le liquide, se dégagent en entraînant avec elles une proportion de substances volatiles qui est loin d'être négligeable.

D'où nécessité d'arrêter au passage cet alcool, afin de le soumettre au dosage lui aussi. Le problème, ainsi posé, n'est pas très facile à résoudre ; c'est Pasteur, à ce que je crois, qui en a fourni la première solution ; j'en ai cherché inutilement de plus pratique ; là, comme partout ailleurs, il y a bien peu de chose à changer à l'œuvre du Maître. C'est par l'exposé de ces recherches que je commencerai ce travail ; ce sera l'objet du premier chapitre ; le second sera réservé à la description du procédé du dosage lui-même.

Mais je dois, auparavant, remercier publiquement M. le professeur Rietsch. C'est lui qui m'a donné le sujet de cette thèse, exécutée dans son laboratoire ; c'est grâce à l'appui de ses conseils, au stimulant de ses encouragements que j'ai pu la mener à bonne fin. Je tiens à lui adresser l'expression de ma plus vive gratitude.

J'ai mis plus d'une fois à contribution l'amitié de MM. Raybaud et Allègre, distingués préparateurs de notre Ecole, pour m'aider dans mes manipulations. Je leur dois de sincères remerciements.

Merci aussi à mes chers Maîtres de l'Ecole de Pharmacie pour la bienveillance et l'intérêt qu'ils m'ont témoigné pendant le cours de mes études; à MM. les professeurs Domergue, Heckel, Caillol de Poncy, Gerber; à M. Thoury, chef des travaux pratiques de chimie; je n'oublierai pas ce qu'ils ont fait pour moi. Qu'ils reçoivent ici l'expression de ma reconnaissance.

J'ai trouvé également auprès de MM. les Professeurs de l'Ecole de Montpellier un accueil très bienveillant. Je tiens à les en remercier, M. le professeur Courchet surtout.

Et je ne veux pas terminer sans adresser un souvenir à ces excellents camarades, devenus des amis, qui ont assisté côte à côte aux mêmes cours que moi, ont été mes voisins de travaux pratiques. Ceux qui me sont le plus chers le savent bien: ils se reconnaîtront dans ces lignes. Je les prie de me garder leur amitié. A mes heures de tristesse et d'ennui il me sera bien doux de me rappeler les bonnes heures passées avec eux dans notre chère Ecole de Marseille.

---



DE

# L'ABSORPTION DE L'ALCOOL PERDU

## PENDANT LES FERMENTATIONS ET DU DOSAGE CHIMIQUE DE L'ALCOOL

---

### CHAPITRE PREMIER

#### ABSORPTION DE L'ALCOOL PERDU PENDANT LES FERMENTATIONS

Dès qu'une substance volatile est en contact avec une atmosphère non saturée de ses vapeurs, elle en émet, chacun le sait, jusqu'à ce que celles-ci aient atteint leur tension maxima à la température où le phénomène a lieu. Mais vient-on à soustraire une partie du gaz ainsi saturé et à le remplacer par une nouvelle quantité de gaz, il faudra que du liquide se vaporise à nouveau pour rétablir l'équilibre. C'est ce qui se produit pendant les fermentations. L'atmosphère du matras ou de la cuve dans lequel fermente le moût tend à se saturer d'eau, d'alcool et d'autres principes volatils moins importants.

Au fur et à mesure apparaît de l'acide carbonique qui chasse devant lui l'air primitivement existant dans l'appareil ou l'acide carbonique déjà formé, cet air ou cet acide étant chargé de vapeurs. Il y a ainsi une expulsion continue hors du champ de l'expérience d'une quantité assez notable de certains corps : de l'eau et de l'acide carbonique (ceci nous importe peu), de l'alcool qui, s'il était négligé, mettrait en défaut notre formule de fermentation, des acides, des alcools supérieurs, des éthers, de l'aldéhyde; tous ces derniers produits à l'état de traces seulement.

Il faut donc se préoccuper d'arrêter cet alcool. Pasteur (1), dans ses célèbres travaux sur la bière, le vin et les fermentations, a employé dans ce but de l'eau distillée. On pouvait essayer de la remplacer par l'acide sulfurique, ou d'oxyder l'alcool en faisant passer les vapeurs d'acide carbonique chargées d'alcool à travers une solution d'acide chromique ou de permanganate de potasse; mais, condition essentielle, dans tous les cas, il fallait que le procédé employé permit un dosage sûr et facile de l'alcool arrêté.

Dans mes expériences je faisais passer un courant gazeux dans un matras renfermant un volume connu d'alcool à titre également connu et en général approché de celui des vins. Le bouchon de ce matras laissait passer deux tubes; l'un des deux, celui qui plongeait dans le liquide par une pointe effilée, était, au-dessus du bouchon, coudé en un angle de 60° environ; l'autre, coudé à angle droit, était un simple tube de dégagement. Tous les deux avaient leur extrémité libre obstruée par un petit tampon de coton. En un mot, l'appareil était installé comme dans le cas d'une fermentation artificielle. A la suite étaient disposées des fioles d'Erlenmeyer faisant l'office

(1) Pasteur. — Études sur le vin, 1873; — Études sur la bière, 1876.

Voir, à ce sujet: Duclaux, Chimie biologique (Encyclopédie chimique de Wurtz, tome IX, 1<sup>re</sup> section).

de flacons laveurs; le liquide qu'elles contenaient présentait ainsi une grande surface d'évaporation. C'était ce qu'il fallait pour des essais de ce genre.

Dans les débuts, je fis passer un courant d'acide carbonique, toujours pour prendre modèle sur les fermentations; mais il était trop compliqué de mesurer le volume employé de cet acide, produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur du marbre, et je le remplaçai par de l'air (comme il s'agit ici d'un simple rôle mécanique, les divers gaz peuvent aisément se remplacer). Je ne fis pas circuler de l'air par aspiration, car c'eût été modifier quelque peu les conditions de la fermentation; il se produit, en effet, au point qui fermente un excès de pression par suite de l'afflux de l'acide carbonique. J'ai donc forcé de l'air à passer sous pression dans l'appareil en le chassant du flacon où il était renfermé par une colonne d'eau de 0<sup>m</sup>,10 à 0<sup>m</sup>,50. Ce flacon étant d'un litre, il m'était facile de connaître exactement le volume sur lequel j'avais opéré.

Pour rechercher les traces d'alcool en solution dans l'eau, j'ai employé la réaction de Muntz par l'iodoforme. Muntz (1) ajoute au liquide à analyser 2 grammes de carbonate de soude cristallisé et 0 gr. 10 d'iode finement pulvérisé, puis il chauffe au bain-marie à 60° en agitant constamment jusqu'à ce que l'iode ait disparu. A froid il se dépose des cristaux d'iodoforme; vus au microscope, ils se présentent sous forme d'hexagones réguliers ou d'étoiles hexagonales plus ou moins ramifiées.

Je n'ai pas eu recours à la réaction de l'acide molybdique due à Davy et remise à nouveau en honneur par Merck (2) dans le courant de l'année dernière. Ce procédé consiste à dissoudre à chaud de l'acide molybdique dans de l'acide sulfu-

(1) Muntz. — C. R. Ac. Sc., t. XCII, p. 499.

(2) Merck. — *Chim. Zeit. et Union pharmaceutique*, 1896, 30 sept., page 419.

rique concentré et à ajouter à cette solution, à la température de 60°, la liqueur à essayer, en ayant soin de superposer les deux liquides sans les mélanger. Il se développe un anneau bleu très marqué à la zone de contact; la coloration en est d'autant plus intense que la quantité d'alcool est plus grande; elle disparaît par la chaleur et réapparaît par le refroidissement. Tout comme celle de l'iodoforme, cette réaction n'est pas spécifique de l'alcool; beaucoup d'autres corps la donnent aussi, principalement parmi les matières organiques. J'ajouterai même que trop de corps paraissent la donner. En effet, j'ai constamment obtenu la coloration bleue avec l'eau distillée fournie au laboratoire de chimie, coloration due soit à des traces de matières organiques ayant passé à la distillation avec l'eau, soit à des matières empruntées par la suite à l'air ambiant par l'eau distillée. Il y avait là une cause d'erreur possible; j'ai cru l'éviter en faisant la réaction de l'iodoforme avec l'eau distillée employée chaque fois que je cherchais l'alcool dans un des flacons soumis à l'expérience. En opérant avec ces précautions, il m'a paru que le procédé de recherche par l'iodoforme présentait toutes les garanties de sûreté désirables ainsi qu'une sensibilité suffisante.

#### ABSORPTION PAR LE PERMANGANATE DE POTASSE

L'alcool est partiellement oxydé en présence du permanganate. Il se fait de l'aldéhyde, de l'acide acétique, etc., si l'on opère en liqueur acide; il se fait de l'acide oxalique si la liqueur est alcaline; enfin, si elle est neutre, on a un mélange en proportions variables d'aldéhyde et d'acide oxalique.

Les produits qui se forment dans l'oxydation de l'alcool par le permanganate de potasse en liqueur acide ou neutre n'étant pas constants et, d'autre part, les liqueurs de camé-

Alcool pouvant changer spontanément de titre dans ces conditions, on ne peut songer à appliquer ce procédé, qui ne permettrait pas de doser l'alcool absorbé.

Il faut alors employer le permanganate de potasse en liqueur alcaline et doser ensuite l'acide oxalique formé au moyen du permanganate titré et en présence d'acide sulfurique.

Avant de vérifier si la transformation de l'alcool en acide oxalique est totale et si le dosage en est facile et précis, je me suis préoccupé de voir si, en suivant ce procédé, l'arrêt est complet. Comme l'alcali que l'on mettra avec le permanganate se transformera rapidement en carbonate sous l'influence des gaz de la fermentation, c'est en additionnant le permanganate d'un carbonate alcalin que l'expérience a dû être établie. Il est malheureusement à craindre que dans ces conditions le pouvoir oxydant ne soit diminué.

### *Expérience I*

Un matras, renfermant 400 c. c. d'alcool à 16° environ, est mis dans une étuve Roux chauffée à 37°,5, ainsi qu'un flacon laveur renfermant la solution suivante :

|                                       |       |
|---------------------------------------|-------|
| Permanganate de potasse . . . . .     | 2 gr. |
| Carbonate de soude desséché . . . . . | 2 gr. |
| Eau distillée . . . . .               | 50°   |

A la suite un second flacon, renfermant 50 c. c. d'eau distillée, est placé dans un courant d'eau froide.

Bulle à bulle, je fais passer dans l'appareil 10 litres d'air. A ce moment, en essayant l'eau du dernier barboteur par le carbonate de soude et l'iode, j'obtiens très nette la réaction de l'odoforme. L'eau distillée employée me donne un résultat négatif.

Donc, le permanganate de potasse n'arrête pas tout l'alcool.

ABSORPTION PAR LE BICHROMATE DE POTASSE

J'ai étudié ce procédé avec beaucoup de soin, car il me paraissait présenter de très sérieux avantages : le principe en était évidemment celui-ci : oxyder les vapeurs alcooliques par une solution de bichromate de potasse additionnée d'acide sulfurique et, à la fin de l'expérience, doser le bichromate — ou plutôt l'acide chromique — restant dans la liqueur. La pratique de ce dosage est décrite dans le chapitre II de ce travail.

Pour établir un calcul précis, il suffit de connaître la quantité d'alcool qui correspond à la réduction d'une quantité déterminée d'acide chromique.

Cette méthode avait l'avantage d'être commode et d'effectuer le dosage de l'alcool en même temps que son arrêt ; malheureusement elle n'est pas sûre.

La solution que j'ai employée renfermait :

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| Bichromate de potasse pur. . . .   | 100 gr.   |
| Acide sulfurique concentré. . . .  | 150 c.c.  |
| Eau distillée . . . . . Q. s. pour | 1000 c.c. |

Comme on le voit, elle renfermait en abondance de l'acide sulfurique libre, de l'acide chromique libre et du sulfate de potasse ; elle jouissait par conséquent d'un grand pouvoir oxydant.

Voici les essais auxquels je l'ai soumise :

*Expérience II*

Un matras, à la température normale du laboratoire et renfermant 400 c.c. d'alcool à 9°25, est suivi de deux barboteurs renfermant cha-

— 50 c. c. de solution de bichromate de potasse et d'un troisième contenant 40 c. c. d'eau distillée.

Après passage de 5 litres d'air, le dernier barboteur, soumis à la réaction de Muntz, présente une odeur très nette d'iodoforme.

### *Expérience III*

La même expérience, répétée sur de l'alcool à 17°20, me fournit naturellement les mêmes résultats.

### *Expérience IV*

Je fais passer 6 litres d'air dans 400 c. c. d'alcool à 17°20, puis dans trois flacons laveurs renfermant :

|                |                                  |          |
|----------------|----------------------------------|----------|
| Le premier :   | Solution de bichromate . . . .   | 50 c. c. |
|                | Acide sulfurique concentré . . . | 5 c. c.  |
| Le deuxième :  | Acide sulfurique concentré . . . | 10 c. c. |
|                | Eau distillée . . . . .          | 40 c. c. |
| Le troisième : | Eau distillée . . . . .          | 50 c. c. |

Cette expérience, comme les précédentes, est faite à la température normale du laboratoire.

Une fois terminée, le troisième flacon laveur analysé est reconnu renfermer de l'alcool. Cependant, en titrant l'acide chromique qui reste dans les barboteurs après les expériences III et IV, je vois qu'une plus grande quantité d'acide a été réduite dans le premier barboteur de l'expérience IV. Il est permis d'en conclure que l'augmentation de la teneur en acide sulfurique du réactif employé permettrait peut-être d'arriver à un arrêt complet.

### *Expérience V*

J'ai donc mis à la suite d'un matras, toujours à la température ordinaire du laboratoire, soit  $+ 15^{\circ}$  environ, et renfermant 400 c. c. d'alcool à 13°20, trois barboteurs :

|                                                                                         |                               |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------|
| Le premier renfermant :                                                                 | Solution de bichromate . . .  | 50 c. c. |
|                                                                                         | Acide sulfurique concentré. . | 20 c. c. |
| Le deuxième :                                                                           | Acide sulfurique concentré. . | 10 c. c. |
|                                                                                         | Eau distillée. . . . .        | 40 c. c. |
| Le troisième :                                                                          | Eau distillée. . . . .        | 50 c. c. |
| Après passage de 6 litres d'air, il y a encore de l'alcool dans le troisième barboteur. |                               |          |

### *Expérience VI*

Devant ce résultat, encore négatif, j'ai augmenté de nouveau la proportion d'acide sulfurique et j'ai mis dans une fiole d'Erlenmeyer :

|                                      |          |
|--------------------------------------|----------|
| Solution de bichromate . . . . .     | 50 c. c. |
| Acide sulfurique concentré . . . . . | 50 c. c. |

Il se fait immédiatement une abondante cristallisation d'acide chromique. A la suite de cette fiole, un matras renfermant 50 c. c. d'eau distillée. En tête, 400 c. c. d'alcool à 12°9. Après barbotage de 5 litres d'air, à la température du laboratoire, la réaction de Muntz ne donne pas d'iodoforme dans le matras à eau distillée.

Il y avait donc eu arrêt complet de l'alcool ; malheureusement, la liqueur employée était à modifier à cause de la présence des cristaux d'acide chromique qui pouvaient venir obstruer le tube d'arrivée de l'air. L'expérience n'était en outre pas complète. Il fallait, pour avoir un résultat certain, mettre le matras à alcool à l'étuve et faire passer un volume d'air supérieur à 5 litres. Je suis allé jusqu'à 12, ce nombre pouvant être pris comme chiffre moyen. C'est en effet le volume d'acide carbonique qui se dégage pendant la fermentation de 400 c. c. d'un moût renfermant environ 120 grammes de glucose par litre.

### *Expérience VII*

Je mets donc à l'étuve, chauffée à 37°, 400 c.c. d'alcool marquant environ 17°. A la suite un barboteur, à l'étuve lui aussi, renfermant :

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Solution de bichromate.....     | 50 c.c. |
| Acide sulfurique concentré..... | 50 c.c. |
| Eau distillée.....              | 10 c.c. |

Cette eau distillée est destinée à redissoudre les cristaux d'acide chromique. J'ajoute un deuxième barboteur que je place dans un courant d'eau froide et qui contient 50 c.c. d'eau distillée.

8 litres d'air. La réaction de Muntz donne une odeur très nette d'iodoforme ; au microscope, cependant, je ne vois pas de cristaux.

### *Expérience VIII*

Afin de rendre plus intime le brassage du bichromate par l'air qui le traverse, j'ai essayé de remplacer mes fioles d'Erlenmeyer par un tube de Liebig à 7 boules renfermant 50 c.c. d'une solution composée de :

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Solution de bichromate.....     | 50 c.c. |
| Acide sulfurique concentré..... | 50 c.c. |
| Eau distillée.....              | 20 c.c. |

Le tube de Liebig était à l'étuve ainsi que 400 c.c. d'alcool à 16°8. Hors de l'étuve et dans un courant d'eau froide, 25 c.c. environ d'eau distillée. Après passage de 5 litres d'air, je prélève 5 c.c. de cette eau distillée avec lesquels, par le carbonate de soude et l'iode, j'obtiens à chaud une légère et douteuse odeur d'iodoforme. L'eau distillée pure du laboratoire, d'où avaient été pris les 25 c.c. en expérience, me donne la même réaction. A froid, l'odeur disparaît et le microscope ne me donne rien dans les deux cas.

Le barbotage continue. Après 8 litres, nouvelle prise de 5 c.c. d'eau qui sont essayés comme précédemment. L'odeur d'iodoforme n'est pas nette encore et l'examen au microscope est négatif.

Après 12 litres, nouvelle prise d'essai de 5 c.c. Cette fois-ci la réaction n'est plus douteuse. L'odeur d'iodoforme est suffisamment nette, et les cristaux, quoique peu abondants, sont assez caractéristiques pour que l'on puisse affirmer que tout l'alcool n'avait pas été arrêté. L'arrêt cependant avait été plus complet que dans l'expérience VII.

J'ajouterai, pour terminer, que le bichromate du tube de Liebig était loin d'être tout réduit, attendu que la liqueur avait encore une couleur jaune-brun. La pression dans l'appareil était d'environ 1 centimètre de mercure.

#### ABSORPTION PAR L'ACIDE SULFURIQUE

Il suffira, pour cela, de faire passer les gaz dans de l'acide sulfurique concentré. L'acide absorbera la vapeur d'eau et, c'est regrettable, il se diluera alors légèrement ; quant à l'alcool, il formera avec lui de l'acide éthylsulfurique. Pour le doser on emploiera deux procédés.

Dans le premier, et c'est le plus simple, on le dosera au moyen du bichromate de potasse en suivant la marche décrite dans le chapitre suivant. Un grand excès d'acide sulfurique ne gêne pas pour le dosage ; je m'en suis assuré par l'expérience.

Dans le second on ajoutera, après dilution, du carbonate de baryte pur en quantité suffisante. Comme on aura eu la précaution d'avoir un notable excès d'acide sulfurique pour être sûr de ne laisser perdre aucune vapeur alcoolique, il se formera en même temps du sulfate de baryte insoluble et de l'éthylsulfate soluble. Il suffira de filtrer, de bien laver le précipité et d'évaporer à siccité les eaux de lavage, puis de calciner au rouge et de peser le sulfate de baryum ainsi obtenu. Pendant la calcination il se fait de l'alcool, de l'éther

sulfurique vrai ou sulfate diéthylique (1); mais, au total, la réaction peut être ainsi formulée :



A une molécule de sulfate de baryum obtenu correspondent donc deux molécules d'alcool. Ce dernier procédé a malheureusement le grave inconvénient d'exiger l'évaporation d'une grande quantité de liquide ; en outre, l'acide éthylsulfurique, comme tous les éthers, se forme mal ou même se dissocie en présence d'une grande quantité d'eau. Aussi le procédé de dosage au bichromate me paraît-il beaucoup plus rapide et plus sûr.

Au total, il est donc très possible de retrouver tout l'alcool arrêté par l'acide sulfurique. Mais, en présence des résultats négatifs fournis par mes essais d'arrêt au bichromate, où le réactif employé a contenu jusqu'à 50 o/o d'acide sulfurique libre, des résultats négatifs fournis aussi dans les expériences IV et V par de l'acide sulfurique dilué au 1/5, il était permis de supposer à priori que l'acide sulfurique est un agent d'arrêt insuffisant. C'est ce que confirme l'expérience suivante :

### *Expérience IX*

Je fais passer 12 litres d'air dans 400 c. c. d'alcool à 16°5 environ ; cet alcool est à l'étuve à 37° ainsi qu'un flacon laveur renfermant 50 c. c. d'acide sulfurique concentré. A la suite 50 c. c. d'eau distillée dans un courant d'eau froide.

Cette eau, additionnée de carbonate de soude et d'iode et chauffée, présente une odeur forte d'iodoforme. Comme la cristallisation a été troublée, les cristaux se montrent au microscope confus, mais abondants.

(1) M. Denoix. — Société de pharmacie de Paris. (Voir : *Union pharmaceutique*, 30 mars 1897, p. 132.)

#### ABSORPTION PAR L'EAU

Cette méthode s'appuie sur l'affinité assez énergique de l'eau pour l'alcool, et sur la faible tension des vapeurs du mélange d'eau et d'alcool à basse température.

Pasteur est, je crois, le premier qui l'ait employée. Il mettait, pour arrêter l'alcool, un ou deux flacons laveurs renfermant de l'eau distillée et maintenus dans un courant d'eau très froide (1). Pour doser l'alcool total, il ajoutait cette eau à la liqueur fermentée avant de la distiller.

J'ai examiné si cette méthode est réellement exacte. Il fallait voir à la fois s'il est suffisant d'employer un flacon, s'il en faut deux ou plusieurs, si le courant d'eau très froide est obligatoire.

#### *Expérience X*

Je fais passer dans 400 c. c. d'alcool à 4° centésimaux un courant, assez vif par moments, d'acide carbonique lavé. Cet acide est produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur du marbre. Le courant est continué pendant trois heures et demie. Le gaz, en sortant de l'alcool, passe dans trois flacons renfermant chacun 30-50 c. c. d'eau distillée, tout l'appareil étant à la température du laboratoire. A la fin de l'expérience, la réaction de Muntz est positive pour les trois flacons laveurs; l'iodoforme est nettement perceptible à l'odorat et caractéristique au microscope. J'ai essayé alors le courant d'eau froide.

(1) Duclaux. — Chimie biologique, page 373.

### *Expérience XI*

400 c. c. d'alcool à 17°33 sont mis dans une étuve chauffée à 37° ; à la suite quatre laveurs, renfermant chacun 50 c. c. d'eau distillée, sont placés dans un cristalliseur dans lequel circule un courant d'eau. Bulle à bulle passent 12 litres d'air.

Une fois l'expérience finie, les contenus du dernier et de l'avant-dernier laveur sont additionnés de bicarbonate de soude et d'iode. Le dernier présente, après refroidissement, une odeur très nette d'iodoforme, et laisse voir au microscope quelques lamelles hexagonales caractéristiques. Il va sans dire que ces caractères étaient plus accentués pour l'avant-dernier laveur.

Nous avons donc encore ici de l'alcool dans le quatrième flacon, peut-être un cinquième en aurait-il eu encore, et cependant j'ai employé le courant d'eau prescrit par Pasteur ; seulement cette eau ne répondait pas à la condition exigée d'être très froide. Pendant cette expérience, qui avait été à dessein prolongée pendant plusieurs jours, la température de l'eau a oscillé entre + 10° et + 15° ; cette température de + 10° correspond à un jour où un mistral glacé soufflait en tempête. Cela se passait en février ; nous n'avons pas eu cette année un hiver rigoureux ; néanmoins, il semble impossible de compter souvent dans notre Midi sur de plus heureuses conditions d'expériences, et puisque, en hiver, mon quatrième flacon renfermait encore de l'alcool, je ne sais combien il m'aurait fallu en ajouter dans la saison chaude pour mettre à la raison ces vapeurs alcooliques si réfractaires. Il ne me restait plus que l'emploi de la glace, et j'y ai eu recours.

### *Expérience XII*

Je mets encore à l'étuve, à 37°, 400 c. c. d'alcool à 16°6 environ. De là l'air va se laver dans quatre fioles renfermant chacune 50 c. c. d'eau distillée et placées dans un mélange de glace et de sciure renouvelé au fur et à mesure du besoin.

Je fais encore passer 12 litres d'air ; puis la réaction de Muntz est essayée sur le contenu des quatre laveurs.

Le premier a une odeur forte d'iodoforme ; à l'œil nu, après refroidissement très lent, on voit un dépôt de houppes jaunes qui, au microscope, se résolvent en un lacs de très belles étoiles ramifiées.

Le deuxième a une odeur beaucoup plus faible, nette encore cependant. Au microscope, quelques branches d'étoiles ramifiées d'iodoforme.

Le troisième présente une odeur à peine sensible, douteuse. Le microscope y accuse de très rares lamelles mal formées, à angles peu nets, que je ne puis affirmer être de l'iodoforme. La présence de l'alcool était donc douteuse.

Le quatrième ne montre absolument rien.

Cette expérience semble concluante. Il faut tenir compte pourtant que l'installation employée étant assez défectueuse pour ne pas me permettre de garder longtemps la glace à l'état solide, j'avais été obligé de réduire à deux jours la durée de cette expérience et, comme il n'existe pas de fermentation qui se termine dans un laps de temps aussi court, je me suis imposé une observation plus longue. Cela a bien son importance.

En effet, si l'on active trop le renouvellement de l'atmosphère du matras dans lequel on opère, il est à craindre qu'on ne provoque le départ d'un gaz incomplètement saturé de vapeurs ; en outre, en vertu du principe bien connu de Watt ou de la paroi froide, il y a, pendant toute la durée de l'expérience, un appel de vapeurs alcooliques vers la région la plus froide,

c'est-à-dire vers les flacons situés dans la glace, et cette nouvelle perte s'ajoute à celle qui résulte du départ des gaz. Aussi ai-je institué une expérience d'une semaine.

### *Expérience XIII*

Les quatre flacons laveurs, renfermant chacun 50 c. c. d'eau distillée, avaient leurs bouchons et leurs goulots soigneusement paraffinés et étaient renfermés dans une cage métallique pleine de glace en fragments ; cette cage était elle-même entourée de sciure et placée dans une cloche de verre renversée et percée dans le bas. Au-dessus se trouvait un sac de sciure pour éviter le contact de l'atmosphère. L'espèce de glacière ainsi aménagée conservait très bien la glace, ce qui permettait de maintenir toujours les flacons laveurs à très basse température.

Le premier jour, je fis passer 2 litres d'air, le deuxième 2 litres, le troisième 3, le quatrième 2, puis 1 les jours suivants ; au total 12 litres. L'expérience dura juste sept jours pleins.

Le contenu de chacun des laveurs fut alors mis avec du carbonate de soude et de l'iode, et chauffé jusqu'à dissolution totale de l'iode. Une fois le refroidissement presque complet, les liqueurs ainsi obtenues furent traitées pendant dix minutes dans un appareil à centrifugation, pour tâcher de ne rien perdre des cristaux d'iodoforme qui avaient pu se former.

J'obtins ainsi :

*Flacon I.* — Odeur très nette d'iodoforme. Lamelles hexagonales agglomérées.

*Flacon II.* — Odeur très nette. Lamelles hexagonales agglomérées.

*Flacon III.* — Odeur douteuse. Une seule lamelle caractéristique est trouvée.

*Flacon IV.* — Odeur nulle. Examen microscopique négatif.

Le résultat est exactement le même que dans l'expérience XII, et je crois pouvoir en conclure que trois laveurs doivent

suffire, dans la plupart des cas, à arrêter tout l'alcool, mais qu'ils sont absolument nécessaires.

Il en découle par conséquent que le procédé proposé par Pasteur doit être modifié légèrement ainsi qu'il suit :

Pour absorber totalement les vapeurs alcooliques entraînées par l'acide carbonique produit pendant les fermentations, il faut faire passer le gaz dans au moins trois flacons laveurs, renfermant de l'eau distillée et entourés de glace.

Il est probable qu'une eau très froide de 1° à 2°, par exemple, pourrait également suffire, à condition que sa température ne s'élevât à aucun moment ; mais les circonstances sont bien rares dans lesquelles on pourra utiliser une eau à pareille température, et, dans l'immense majorité des cas, c'est à la glace qu'on devra avoir recours.

Avouerai-je combien j'ai été étonné en constatant avec quelle facilité les vapeurs d'alcool traversent les diverses barrières liquides qu'on essaie de leur opposer ? Ce résultat ne surprend guère de la part de l'acide sulfurique dilué. On sait avec quelle facilité l'eau saponifie les éthers. Toutefois il semblait que l'acide sulfurique concentré dût être un agent d'arrêt parfaitement efficace, l'alcool se combinant à lui avec un notable dégagement de chaleur. Il se forme pendant cette combinaison une quantité d'eau trop faible pour jouer un rôle dissociant envers l'acide éthylsulfurique. Malgré cela, l'acide sulfurique laisse passer de l'alcool. L'acide chromique lui-même en laisse passer également. Quand on sait avec quelle facilité l'acide chromique oxyde l'alcool ; quand on sait que cet acide en cristaux l'enflamme, en produisant parfois des explosions dont il faut se garer, n'a-t-on pas le droit de s'étonner qu'une solution saturée de ce même acide ne brûle pas entièrement les moindres traces des vapeurs alcooliques qui essaient de la traverser ?

---

## CHAPITRE II

### DOSAGE DE L'ALCOOL

L'alcool entrant chaque jour davantage comme matière première, dans l'alimentation d'abord, puis dans l'industrie, on a éprouvé le besoin de le doser, afin d'avoir des bases sûres sur lesquelles pussent s'appuyer les calculs de la science et les transactions commerciales.

Au début, la raison en est bien compréhensible, on a employé des moyens empiriques très grossiers : on a regardé si l'alcool faisait bien la perle, s'il s'enflammait facilement. On a ensuite cherché des méthodes plus précises ; et comme, dans cette course vers le progrès, les physiciens seuls sont entrés en lice, il en est résulté un fouillis de procédés s'appuyant presque tous — j'allais dire tous — sur les propriétés physiques de l'alcool.

Toutes ses constantes physiques y ont passé : densité, point d'ébullition, ascension dans un tube capillaire, indice de réfraction, etc. Mais, en France du moins, avant M. Nicloux, dont le procédé a paru l'année dernière, aucun auteur n'était sorti de ce chemin si souvent battu et n'avait cherché à s'appuyer sur les propriétés chimiques de l'alcool. Et, chose à signaler, tandis que les procédés physiques empiriques sont seuls employés malgré leur approximation, si variable dans ce cas, et par conséquent sont seuls décrits dans les traités classiques, les auteurs sérieux sont unanimes à les condamner tous, sauf un : la densité par la méthode du flacon.

En effet quelques critiques peuvent être adressées aux alcoomètres centésimaux, même étalonnés. On peut attaquer leur graduation, un peu trop conventionnelle, dans laquelle les dizaines de degrés seules sont déterminées par un procédé scientifique, discutable néanmoins ; car on y voit cette anomalie, répétée tout le long de la tige, que la distance séparant les degrés entre eux, constante pendant l'intervalle d'une dizaine, change brusquement de valeur quand on passe à la dizaine suivante.

Si l'on considère la malpropreté possible de la tige, les corrections de température à faire à l'aide de tables variables suivant les auteurs (table de Gay-Lussac, formule de Francoeur, formule de Guilloz) (1), tables en majeure partie calculées et par conséquent sujettes à caution ; si l'on tient compte des causes d'erreur dues à la graduation, qui s'altère avec le temps dans des conditions difficiles à définir (2) ; si l'on ajoute enfin l'interpolation, qui vient jeter encore un peu d'appréhension dans le calcul, on n'est jamais sûr de sa décimale, à peine l'est-on de ses unités.

Il est vrai que ces appareils ont pour eux, comme d'ailleurs la plupart des autres en usage pour l'alcool, un très grand avantage : leur rapidité. Quand on veut faire un dosage, il suffit de nettoyer avec une lessive alcaline faible la tige de l'alcoomètre, de plonger celui-ci dans une éprouvette verticale renfermant le liquide à titrer, d'attendre l'équilibre de température et de lire les indications de l'alcoomètre et du thermomètre. Puis on fait la correction de température, généralement à l'aide des tables de Gay-Lussac, bien qu'elles se rapportent aux degrés de l'alcoomètre Gay-Lussac et non à

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXVII, p. 417.

(2) Pouillet. — Rapport de la Commission des alcoomètres. — *Comptes rendus* 1858, t. LIII, p. 615.

ceux du nouvel alcoomètre légal; enfin le résultat est complété par interpolation.

C'est d'une grande simplicité; mais si l'on pense aux causes d'erreur déjà citées, on verra qu'elles peuvent influencer sur le résultat final. D'autant plus que si deux observateurs font la même détermination, l'un avec un alcoomètre étalonné marquant un dixième de degré en plus, l'autre un dixième de degré en moins (tolérances légales), ils pourront déjà avoir entre leurs deux évaluations une différence de 0°20. En outre, ce sont des instruments fragiles et encombrants, applicables seulement quand on a au moins 300-400 c. c. de liquide; que fera-t-on lorsqu'on ne disposera que d'un volume plus réduit: 200 c. c., 50 c. c.? Si le liquide est très riche, on aura évidemment la ressource de le diluer; mais ce n'est pas toujours possible; les indications de l'alcoomètre sont d'ailleurs moins précises dans le bas de la tige que vers le haut, et l'opérateur a plutôt avantage à concentrer ses liqueurs qu'à les diluer pour en prendre le titre.

Les autres méthodes physiques en usage (1) sont bien plus sujettes à caution et ne méritent qu'une chose: l'oubli. Avec ces appareils, quels qu'ils soient, on n'est jamais sûr de sa décimale dans l'évaluation du dosage alcoolique; on ne peut aller plus loin que les unités. Avec beaucoup d'entre eux même on n'est pas sûr de ses unités; et lorsque, pour un vin titrant 10°, on commet une erreur de 1°, cela fait du 10 o/o. On m'accordera que ce résultat est loin d'être scientifique.

Il est cependant un appareil qui est généralement regardé comme un peu plus précis que les autres, c'est le Réfractomètre Amagat. J'ai eu en main cet appareil, qui donne très rapidement la teneur en alcool des liquides observés. Il jouit

(1) La plupart de ces méthodes sont décrites, quelques-unes étudiées, dans la thèse de M. Cros sur l'alcoométrie et les alcoomètres. (Montpellier, 1896).

d'une réputation assez grande, et M. Cros en fait l'éloge dans sa thèse. Cet éloge s'appuie sur les résultats comparatifs de déterminations faites simultanément avec le Réfractomètre Amagat et avec l'alcoomètre centésimal; mais, en recommençant pour mon compte la comparaison des mêmes résultats, j'ai constaté des divergences telles que ma conclusion a été diamétralement opposée à celle de M. Cros.

Nous voyons qu'il a obtenu (p. 134, échantillon 15) pour un vin marquant 7°5 à l'alcoomètre contrôlé, après distillation à l'aide de l'alambic Salleron, 7°8 au Réfractomètre Amagat : soit 0°3 de différence pour un vin de 7°5, ce qui représente du 4 o/o.

Plus loin (p. 135), un vin marquant 12°1 à l'alcoomètre lui a donné 12°5 au Réfractomètre; différence 0°4, soit du 3,3 o/o.

(Page 136, échantillon 4), un vin marquant 10°4 à l'alcoomètre marquait 10°9 à l'appareil Amagat. C'est une différence de 0°5 qui constitue bien près du 5 o/o.

On voit quel désarroi peut résulter dans les transactions de l'emploi d'appareils dont les indications sont susceptibles d'autant s'écarter de celles de l'alcoomètre centésimal. Que serait-ce donc au point de vue scientifique?

Reste la détermination de la densité par la méthode du flacon. Les auteurs sont unanimes à constater qu'elle est la meilleure de toutes les méthodes physiques. Elle est employée dans les laboratoires, quand on veut avoir la teneur exacte en alcool d'un liquide donné, et on lui accorde une plus grande confiance qu'à l'alcoomètre. Elle a d'ailleurs sur celui-ci l'avantage très grand de pouvoir être utilisée quand on n'a que quelques centimètres cubes de liquide, ou un liquide ne renfermant qu'une faible proportion d'alcool. Pour avoir la richesse en alcool il suffit, une fois la densité exacte obtenue, de se reporter à des tables : l'une, dressée pour son alcoomètre

par Gay-Lussac et publiée par Vacher-Collardeau en 1862 (1); l'autre, dressée par le bureau national des poids et mesures et parue en 1884 (2), correspond à l'alcoomètre légal. Cette dernière donne les densités par dixièmes de degré, et la Commission du Codex l'a reproduite en tête du Supplément de 1895. Quant au fragment de table (de 7° à 16° par dixièmes de degré) publié par M. Cros en 1896 (3), il ne me paraît pas mériter grande confiance. En le comparant à la table de Gay-Lussac, on constate que les coefficients obtenus par M. Cros pour les degrés ne diffèrent de ceux de Gay-Lussac que par la présence d'une décimale en plus, il est vrai que cette décimale est un zéro. Les densités données par Gay-Lussac ne correspondant plus aux degrés du nouvel alcoomètre légal, les coefficients de M. Cros doivent être rejetés en bloc. Je dois ajouter qu'à la page suivante de sa thèse M. Cros semble reconnaître son erreur.

Ayant encore cherché la densité de quelques mélanges hydroalcooliques par la méthode du flacon, il a obtenu des coefficients différant légèrement de ceux de son premier tableau, mais se rapprochant singulièrement de ceux de la table officielle, ainsi qu'on peut le constater :

| Degrés | Table officielle | Table Cros |
|--------|------------------|------------|
| 5      | 992,77           | 0,9927     |
| 10     | 986,52           | 0,98652    |
| 15     | 981,00           | 0,981      |
| 20     | 975,87           | 0,9759     |

En consultant la table officielle, on voit que cette méthode perd de sa sensibilité tandis que le degré augmente à partir

(1) Cros, page 15.

(2) Décret du 27 septembre 1884.

(3) Cros, p. 127.

de 0°, le minimum de sensibilité étant compris environ entre 16 et 26 degrés ; la sensibilité va ensuite en croissant jusqu'à 100°.

Malheureusement cette méthode, très sûre, a un défaut encore : pour l'employer sans introduire de notables causes d'erreur, il faut en avoir une extrême habitude, les fautes pouvant être commises avec la plus grande facilité.

Un chimiste allemand, M. Bruno Röse (1), dans une communication issue du laboratoire de Schmitt à Wiesbaden, après avoir critiqué en bloc toutes les méthodes physiques de dosage de l'alcool, s'en prend à la méthode du flacon elle-même. Il fait remarquer qu'entre 5 et 15 degrés Gay-Lussac, une différence d'une unité dans la troisième décimale du coefficient de densité correspond à une différence de 0°7 à 1 degré, ce qui oblige l'opérateur à trouver la quatrième décimale avec la plus grande approximation possible, s'il veut être sûr de ses dixièmes de degré. Ceci est absolument vrai. Il signale encore l'erreur due aux petites variations de température qui se produisent pendant les déterminations, variations auxquelles d'ailleurs correspond une table de correction, et il fait remarquer que pendant la distillation, destinée à isoler l'alcool des substances non volatiles en contact avec lui, il se produit des pertes par volatilisation, dues à ce que le distillatum est reçu dans un vase ouvert. L'importance de ces pertes dépend d'ailleurs de facteurs divers, tels que : durée de la distillation, température de l'eau réfrigérante et du distillatum, etc. M. Röse conclut ensuite qu'il y a une partie de l'alcool déjà perdue avant qu'on puisse en général le doser par une méthode physique.

Il est impossible de s'associer entièrement à ces critiques. Il faut reconnaître que si parfois la distillation peut être

(1) Bruno Röse.— *Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Alkohols* (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1888, n° 2, p. 31).

évitée dans le dosage chimique de l'alcool, on sera nécessairement obligé d'y recourir dans la plupart des cas, qu'il s'agisse de vins, de bières ou d'autres liqueurs, naturelles ou artificielles.

Cette cause d'erreur sera généralement à envisager, quel que soit le procédé auquel on s'adresse. Elle pourra d'ailleurs être notablement diminuée, presque annulée, en conduisant par un long tube de verre l'alcool recueilli dans un peu d'eau distillée, celle-ci étant dans un récipient entouré de glace et en contact par la plus petite ouverture possible avec l'air extérieur.

Il n'en résulte pas moins que les dosages d'alcool par la méthode du fiasco ne satisfont pas absolument au vieil adage des médecins, que les chimistes doivent chercher à s'approprier le plus possible : *citò, tutò et jucundè*.

Aussi, comme dans les recherches scientifiques on a souvent à doser des traces d'alcool dissous dans l'eau, il est bon de chercher si les procédés chimiques ne donneraient pas de meilleurs résultats.

Quelques-uns ont été proposés. Ce sont ceux de Reischauer (1866), Morell (1878), Röse (1888), Nicloux (1896), ce dernier légèrement modifié par MM. Bordas et Raczkowski (1896). Au lieu de suivre l'ordre chronologique pour étudier ces divers procédés ou d'autres méthodes que j'ai été sur le point d'essayer, mais qui étaient évidemment inapplicables, je préfère employer l'ordre suivant qui me paraît mieux convenir :

- I. — Méthode colorimétrique de Morell.
- II. — Formation d'acide éthylsulfurique.
- III. — Formation d'éther acétique.
- IV. — Oxydation par le permanganate de potasse.
- V. — Oxydation par le bichromate de potasse.

# I.— MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE DE MORELL

Ce procédé, paru en Amérique en 1878 (1), a été reproduit dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie*. Il est basé sur ce fait qu'une solution alcoolique de sulfocyanure d'ammonium se colore en bleu intense par addition d'un sel de cobalt; comme la teinte semble proportionnelle à la quantité d'alcool employée, Morell en conclut qu'un simple examen au colorimètre donnerait instantanément le degré alcoolique. Cette couleur disparaît par addition d'eau, et la liqueur redevient rose comme les autres solutions des sels de cobalt.

Ce procédé m'a paru digne d'être étudié à cause de sa simplicité. Vu le mode de dosage employé, il doit être plutôt cité avec les procédés physiques; mais son principe étant évidemment basé sur une réaction chimique, il m'a semblé que je devais lui réserver ici quelques lignes, d'autant plus que je ne l'ai vu étudié nulle part.

La coloration bleue ci-dessus mentionnée n'est pas spécifique de l'alcool. Elle se produit avec une netteté au moins égale avec l'aldéhyde éthylique et l'éther (oxyde d'éthyle) privé d'alcool. L'aldéhyde formique, en solution à 40 o/o, et l'acide tartrique ne la produisent pas.

La couleur bleue n'apparaît qu'avec de l'alcool à titre assez élevé, 40° au moins; c'est dire avec quelle facilité l'eau fait passer la liqueur au rouge. L'acide acétique joue le même rôle que l'eau, le chloroforme également. Avec l'éther à 65°, il se produit ce phénomène, que la couche aqueuse inférieure renfermant le sulfocyanure et le nitrate de cobalt est beaucoup plus colorée que l'éther lui-même; par addition d'eau,

(1) *American Chemist*, 1878, t. VI, p. 370.

c'est l'éther qui se décolore le premier ; il faut procéder à une nouvelle dilution pour changer la couleur de la couche inférieure .

Une solution bleue laissée à l'air devient rose à la longue ; je ne sais si c'est par suite d'absorption de l'humidité de l'air, je crois plutôt que c'est par volatilisation de l'alcool.

Une liqueur à peine bleue, c'est-à-dire à demi-décolorée, devient nettement rose quand on la chauffe ; elle redevient bleue par le refroidissement.

Il semble découler de ces quelques faits qu'il se produit là une combinaison anhydre et peu énergique de sulfocyanure de cobalt et d'alcool, ayant la couleur bleue des sels de cobalt anhydres. Cette combinaison, facilement dissociable, serait décomposée par l'addition d'eau, de chloroforme, d'acide acétique, ou par l'action de la chaleur.

Cette couleur bleue caractéristique, étant aussi facilement détruite par la dilution, ne peut servir qu'à prendre le titre de liqueurs alcooliques très concentrées ; c'est un très grave inconvénient, qui doit évidemment restreindre beaucoup l'emploi de ce procédé. En outre, l'emploi du colorimètre n'est pas fait pour lui donner une bien grande précision.

On ne peut songer à mesurer la quantité d'eau nécessaire pour amener le changement de teinte, car le passage est impossible à saisir. Quand la liqueur est additionnée d'eau goutte à goutte, elle passe par toutes les nuances du violet, en partant du violet bleu pour aller au violet rouge, sans présenter de point de repère net auquel on puisse s'arrêter pour en faire un terme de comparaison.

## II. — MÉTHODE PAR FORMATION D'ACIDE ÉTHYLSULFURIQUE

Cette méthode a déjà été indiquée au sujet de l'absorption de l'alcool. J'ai fait remarquer à ce sujet qu'elle a deux inconvénients principaux; le premier, c'est d'exiger l'évaporation d'une trop grande quantité de liquide; le second, c'est de ne pas être applicable dans le cas où l'alcool est en faible proportion. L'acide éthylsulfurique est, en effet, saponifiable par l'eau en sa qualité d'éther.

Je n'ai donc pas essayé cette méthode, que je n'ai vue mentionnée nulle part.

## III. — MÉTHODE PAR FORMATION D'ÉTHER ACÉTIQUE

Un procédé, basé sur ce principe, a été proposé pour le dosage de la glycérine (1). Il consiste à chauffer la glycérine avec 7-8 gr. d'anhydride acétique et de l'acétate de soude anhydre. Après avoir fait bouillir au réfrigérant ascendant, on neutralise avec de la soude caustique jusqu'à coloration de la phénolphtaléine. Puis titrage de la solution de soude par l'acide chlorhydrique normal; on met alors de la solution de soude dans la liqueur renfermant l'acétine; on fait bouillir un quart d'heure pour saponifier et on reprend le titre. La différence représente la glycérine.

Si nous nous souvenons avec quelle facilité les éthers sont saponifiés par l'eau seule, nous comprendrons pourquoi ce procédé, qui donne, paraît-il, d'excellents résultats avec les

(1) M. W.-R. Benedikt et M. Cantor (*Journal de pharmacie et de chimie*, 5<sup>me</sup> série, t. XX, p. 275).

glycérines à titre élevé (1), se montre très infidèle quand il s'agit de solutions de glycérine très étendues, comme les eaux d'épilage des savonneries.

Il en serait de même pour l'alcool, avec cet inconvénient en plus qu'il serait assez difficile de retenir entièrement dans un réfrigérant à reflux un produit aussi volatil que l'éther éthylacétique. C'est pour ces deux raisons que je n'ai pas essayé ce procédé.

#### IV. — MÉTHODE D'OXYDATION PAR LE PERMANGANATE DE POTASSE

Elle mérite d'être étudiée beaucoup plus soigneusement. Je m'occuperai de l'oxydation par le permanganate de potasse, d'abord en liqueur alcaline, puis en liqueur acide.

##### A. — *Permanganate en liqueur alcaline*

On sait, depuis les travaux de L.-Th. Chapman et H. Smith (2), puis de M. Berthelot (3), que le permanganate de potasse, agissant en liqueur alcaline, donne avec l'alcool de l'acide oxalique si l'on opère à froid, et divers autres acides si l'on opère à chaud. Il suffira donc d'oxyder l'alcool à froid par du permanganate de potasse en présence d'un alcali, puis de doser l'acide oxalique formé au moyen d'une solution titrée de permanganate de potasse. On ne peut songer à doser le permanganate restant dans la liqueur, car les solutions de ce sel peuvent changer spontanément de titre.

(1) Voir l'article de M. Hehner (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. XX, p. 133.

(2) *Journal of the Chemical Society* [2], t. V, p. 301. Résumé dans Will, *Jahresbericht*, 1867.

(3) *Annales de chimie et de physique*, 1868, t. XV.

L'oxydation doit se faire à froid, afin d'éviter la formation d'acides autres que l'acide oxalique ; elle sera seulement beaucoup plus lente à s'accomplir que si l'on faisait intervenir la chaleur, et le procédé exigera trop de temps pour avoir des chances d'être adopté dans la pratique.

Une méthode basée sur ces réactions avait été proposée pour le dosage de la glycérine, je ne sais par quel auteur. M. Hehner (1) assure qu'elle ne fournit pas de résultats constants. M. Partheil (2) l'a reprise récemment. Voici son procédé, qu'il dit être un perfectionnement de celui de Baumert et Schümann :

Le liquide renfermant la glycérine est étendu à 200 c. c., additionné de 8-10 gr. de soude caustique, chauffé avec une solution de permanganate à 5 o/o pendant une heure. On sature ensuite la liqueur par un courant d'acide sulfureux ; on chauffe avec un peu d'acide acétique ; puis on précipite l'acide oxalique formé par du chlorure de calcium. L'acide oxalique est ensuite titré en solution acide par du permanganate de potasse.

M. Partheil admet que la transformation de la glycérine en acide oxalique est complète dans ce cas. Nous avons vu qu'il n'en est pas de même pour l'alcool. On ne peut donc songer à le doser ainsi.

### B.— *Permanganate en liqueur acide*

#### *Procédé Röse*

M. Bruno Röse, dans un article (3) dont j'ai eu déjà l'occasion de parler, après avoir critiqué les procédés physiques

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, loc. cit.

(2) Voir *Union pharmaceutique*, 15 avril 1896, p. 156, d'après *Bulletin Soc. chim.*

(3) *Zeitschrift für angewandte Chemie*.

de dosage de l'alcool, ainsi que le procédé chimique de Reichauer, dont je m'occuperai plus loin, décrit un procédé nouveau au permanganate dont il est l'auteur. Le voici :

Après avoir déclaré que l'acide oxalique est le seul acide organique qui se laisse oxyder entièrement et facilement par le permanganate de potasse en solution sulfurique chaude ; après avoir constaté que l'alcool n'est jamais oxydé entièrement par le même réactif, soit à froid, soit à chaud, l'auteur dit être arrivé, par un tour de main spécial, à obtenir la combustion complète de l'alcool.

Il faut pour cela que, dans un mélange d'alcool et de permanganate en excès, on introduise une quantité d'acide sulfurique concentré telle que son volume représente à peu près les 40 o/o du mélange précédent. L'acide permanganique, brusquement mis en liberté, brûle entièrement l'alcool en donnant de l'acide carbonique et de l'eau. On dilue ensuite la liqueur avec de l'eau et on l'additionne d'une quantité connue de tétraoxalate en excès, cet excès étant enfin titré au moyen du permanganate de potasse.

Pour établir le calcul, on se basera sur ce que une molécule d'alcool exige pour être oxydée en eau et en acide carbonique six atomes (1) d'oxygène ; un gramme d'alcool correspondant donc à 8 gr. 244 de permanganate.

Voilà le principe, voici le procédé.

Dans un matras d'environ 300 c. c., on pèse environ 5 grammes d'une solution aqueuse d'alcool au centième, puis 50 c. c. de solution de permanganate à 10 gr. par litre environ, cette dernière solution ayant été préalablement titrée au moyen d'une solution décijnormale de tétraoxalate de potasse. On y verse, en agitant avec soin, 20 c. c. d'acide sulfurique con-

(1) C'est par erreur évidemment que le texte allemand porte «six molécules d'oxygène».

centré. Après une minute d'attente, la liqueur est diluée avec 100 c. c. d'eau distillée, puis additionnée de solution décinormale de tétraoxalate en quantité suffisante pour que la réduction soit totale. Avant de faire le dernier dosage avec la solution titrée de permanganate, on chauffe le matras jusqu'à près de l'ébullition. On défalquera évidemment l'excès de tétraoxalate employé.

L'auteur annonce ensuite des recherches sur le moyen de doser par le même procédé le sucre, la glycérine et d'autres matières organiques.

Dans les quelques recherches bibliographiques que j'ai faites à ce sujet, je n'ai trouvé aucune mention de ces travaux annoncés. Mais un procédé, un peu différent cependant en ce qui concerne le manuel opératoire, a été proposé pour la glycérine par M. V. Planchon (1). L'auteur admet également que la glycérine, à chaud cette fois-ci, est entièrement brûlée par le permanganate de potasse en liqueur sulfurique, l'acide sulfurique étant dans la proportion de 7 o/o environ. L'acide carbonique formé est arrêté par des tubes renfermant de la chaux sodée, dont on note l'augmentation de poids.

L'article de M. Röse sur le dosage de l'alcool a été résumé dans le *Moniteur scientifique* (2) d'une façon très complète; puis, par le docteur Héret, dans la nouvelle édition du Dictionnaire des Falsifications de Chevalier (3) et Baudrimont.

Ce procédé, à première vue, semble en effet résoudre d'une manière très élégante le problème du dosage volumétrique de l'alcool; mais, en l'examinant plus attentivement, j'ai été amené à formuler à son égard quelques critiques. Elles ont

(1) Voir Hehner. — *Journal de pharmacie et de chimie*, loc. cit.

(2) *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, juillet 1888, p. 847.

(3) Edition 1895, t. I, p. 134.

été singulièrement appuyées par les expériences que j'ai établies à ce sujet.

Je vais étudier successivement : 1<sup>o</sup> le principe sur lequel s'appuie la méthode ; 2<sup>o</sup> le manuel opératoire. Mais auparavant je tiens à faire une observation au sujet de la solution titrante de tétraoxalate de potasse.

Ce sel a été choisi parce qu'on peut l'avoir très pur en le faisant cristalliser plusieurs fois. Assez peu soluble à froid, il l'est beaucoup plus à chaud. Il est donc très facile de le faire cristalliser, et la quantité d'acide qui reste dans les eaux-mères est relativement minime. En outre il perd difficilement ses deux molécules d'eau de cristallisation ; ainsi que M. Röse s'en est assuré (1), il ne change pas de poids si on le fait séjourner pendant quelque temps dans la cage à acide sulfurique ou sous un vide partiel. On sait que ce n'est pas là le cas de l'acide oxalique.

Un des défauts les plus graves des solutions titrées d'acide oxalique est leur facile décomposition sous l'influence de la lumière. Les solutions faibles de cet acide sont déjà, d'après le professeur Bourgoin (2), entièrement détruites au bout d'un mois en été et de plusieurs mois en hiver, par suite de l'action oxydante de l'air. Il s'y développe des moisissures en même temps que de l'acide carbonique se dégage.

J'ai voulu m'assurer si le tétraoxalate est exempt de ce défaut.

#### *Expérience XIV*

Du tétraoxalate de potasse est remis à cristalliser à trois reprises différentes, en troublant chaque fois la cristallisation. Les matières

(1) *Zeitschrift*, page 34.

(2) Bourgoin.—Acides carboniques (Encyclopédie chimique de Wurtz, t. V, 5<sup>e</sup> fascicule), page 986.

étrangères ayant été ainsi éliminées, je fais, le 16 décembre, une solution de ce sel à raison de 20 gr. pour 1000 c. c. d'eau distillée. Cette solution est ensuite répartie entre deux flacons en verre blanc de 500 c. c. bouchés à l'émeri. L'un des deux, soigneusement enveloppé de papier bleu épais, est relégué au fond d'un placard rarement ouvert, l'autre est simplement laissé sans enveloppe sur une table, à un endroit où la lumière solaire vient directement frapper tous les jours. Le 27 février, je procède à l'analyse des solutions, les flacons n'ayant plus été débouchés depuis le jour où ils ont été remplis.

25 c. c. de chacune des liqueurs sont étendus d'égal volume d'eau et de 4 à 5 c. c. d'acide sulfurique. Le tout est chauffé au bain-marie pendant un moment, puis titré avec une solution de permanganate de potasse.

Flacon insolé, 25 c. c. = 21 c. c. de solution de permanganate.

Flacon non insolé, 25 c. c. = 22,9 de solution de permanganate.

Les flacons sont ensuite débouchés quelquefois pour servir à d'autres expériences ; mais le plus grand soin est toujours apporté à préserver de la lumière la solution enveloppée de papier bleu.

Le 1<sup>er</sup> avril, le titre est pris à nouveau avec la même solution de permanganate.

Flacon insolé, 25 c. c. = 20 c. c. 7.

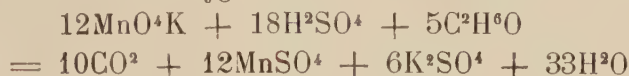
Flacon non insolé, 25 c. c. = 22 c. c. 9.

Ayant négligé de prendre le titre de la solution de tétraoxalate dès le début de l'expérience, je n'ai aucune donnée pour affirmer que la solution restée à l'obscurité ne s'est pas altérée ; néanmoins il est indiscutable que la liqueur insolée s'est altérée dans de fortes proportions, en l'absence de toutes moisissures apparentes. Il faudra donc, ou refaire chaque fois la liqueur décinormale de tétraoxalate, ou, peut-être, conserver très soigneusement à l'obscurité la liqueur prête à l'avance.

Après cette digression un peu trop longue, qu'il me soit permis de passer à l'étude du principe du procédé Röse.

*Principe du procédé*

M. Röse assure, sans en donner de preuves, sans citer les expériences qui lui permettent de poser ces conclusions, que l'alcool est, en suivant exactement sa méthode, entièrement oxydé en acide carbonique et en eau, une molécule d'alcool exigeant six atomes d'oxygène. Voici la formule de la réaction:



ou plus simplement :



M. Röse reconnaît qu'en employant du permanganate de potasse en excès et de l'acide sulfurique dilué, il se produit, tant à froid qu'à chaud, une odeur d'aldéhyde de plus en plus intense, ce qui prouve que l'oxydation est seulement partielle. Même après plusieurs heures, il y a toujours une grande partie de l'hydrogène et du carbone qui échappe à l'oxydation complète.

Ceci est généralement admis. Les travaux déjà cités de Chapman et Smith, ceux de Berthelot, ont établi définitivement qu'il se fait, dans ces conditions, de l'aldéhyde et de l'acide acétique. Tout récemment, M. L. Perdrix, professeur à la Faculté des Sciences de Marseille, a posé les conclusions suivantes à la fin d'une étude (1) sur l'attaque des matières organiques par le permanganate acide :

« Lorsque, dit-il, le corps à oxyder renferme les groupements  $\text{CH}^3$  ou  $\text{CH}^2$ , il faut être prudent dans les conclusions qu'il convient de tirer à priori, au point de vue de l'oxydation.

(1) *Annales de la Faculté des Sciences de Marseille*, t. VI, fascicule VI.

par le permanganate acide ; et les réactions théoriques trouvées doivent, en tous cas, être soumises au contrôle de l'expérience.»

Il ne peut donc y avoir aucun doute à cet égard ; l'oxydation de l'alcool par le permanganate acide donne généralement naissance à de l'aldéhyde et de l'acide acétique.

Maintenant M. Röse assure que la réaction est bien différente lorsque la quantité d'acide sulfurique arrive à représenter les 40 o/o du mélange primitif, et qu'il ne se produit que de l'acide carbonique et de l'eau.

Lors même qu'on admettrait ceci pour rigoureusement vrai, on pourrait faire remarquer cependant que, lorsqu'on verse l'acide sulfurique dans le mélange de permanganate et d'alcool, cet acide ne représente dans le début que les 5, les 10, les 20 o/o du mélange. Il doit se former pendant ce temps de l'acide acétique en certaine quantité, et qu'il me suffise de rappeler à ce sujet cette observation de Péan de Saint-Gilles (1), confirmée par M. Berthelot, que les acides gras ne sont pas attaqués par le permanganate acide, même à l'ébullition.

Ces objections, purement théoriques, auraient demandé à être appuyées par une expérience. Je me suis contenté dans ce but de voir si, en procédant exactement selon la méthode Röse, on ne pouvait pas constater la formation d'aldéhyde et d'acide acétique.

### *Expérience XV*

J'ai multiplié par dix les volumes sur lesquels M. Röse conseille d'opérer. J'ai mis dans un ballon 2 c. c. 5 d'alcool marquant 96° environ, puis 50 c. c. d'eau distillée, 500 c. c. de solution de permanga-

(1) *Annales de physique et de chimie*, 1859, 3<sup>e</sup> série, N° 55, p. 374.

nate de potasse à 1 o/o et enfin 200 c. c. d'acide sulfurique concentré. Une minute d'attente pendant laquelle le ballon reste débouché. Ensuite addition d'un litre d'eau distillée et d'un excès de tétra-oxalate. Le mélange est alors distillé, au bain-marie d'abord, puis au bain de sable, en me servant d'un réfrigérant de Liebig. Le tube abducteur plonge dans 25 c. c. environ d'ammoniaque refroidie dans la glace. 100 c. c. de distillat sont ainsi recueillis.

L'ammoniaque a été transformée en carbonate d'ammoniaque par l'acide carbonique produit dans ces diverses réactions.

Du liquide distillé ainsi obtenu, une partie est mise dans un tube à essai et traitée par le réactif sulfo-rosolique ; la coloration rose obtenue est, quoique faible, très nette, surtout en regardant dans l'axe du tube.

Une autre partie est mise dans un tube avec du nitrate d'argent. La partie supérieure du tube, chauffée pendant quelque temps, se recouvre d'un très léger dépôt brun.

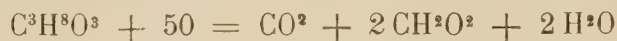
Une troisième partie, neutralisée à l'acide chlorhydrique et traitée par le perchlorure de fer, donne la couleur rouge des acétates. La présence de l'aldéhyde et de l'acide acétique est donc parfaitement confirmée.

En essayant ces diverses réactions avec l'eau distillée et les réactifs employés, le résultat a été négatif.

Il est à remarquer que l'aldéhyde trouvé était, somme toute, en faible quantité ; il est probable que la plus grande partie de ce produit si volatil s'en était allée pendant la minute d'attente imposée par le procédé, minute pendant laquelle le ballon était resté débouché. L'expérience n'en est pas moins concluante ; il suffit d'ailleurs de la répéter en opérant sur de moindres volumes, pour percevoir à l'odorat la formation non douteuse d'aldéhyde pendant cette réaction.

On m'objectera peut-être que le procédé V. Planchon pour le dosage de la glycérine est également basé sur la combustion complète de la glycérine en acide carbonique par le permanganate acide à chaud, et que, par analogie, il est permis de songer à une réaction analogue pour l'alcool.

Il me suffira de renvoyer au travail de M. Perdrix (1) : il y est démontré que l'oxydation de la glycérine dans ces conditions fournit une notable quantité d'acide formique selon la formule :



### *Etude du manuel opératoire*

Nous savons déjà qu'il faut verser, dans un mélange d'alcool et de permanganate, de l'acide sulfurique en quantité déterminée, puis de l'eau, enfin de la solution d'oxalate. Pour qu'on puisse se fier à ce procédé, il faut que la réduction du permanganate ne se produise pendant l'opération que sous l'influence des matières organiques ; voyons si, à priori, il ne peut pas en être autrement.

Nous avons, dans la combinaison de l'acide sulfurique et de l'eau, une source très abondante de chaleur, et cette élévation de température, qui eût pu passer inaperçue dans des solutions très diluées, devient ici très manifeste. L'acide sulfurique atteignant l'énorme proportion de 40 o/o, le matras s'échauffe à tel point qu'il devient presque impossible de le tenir dans les mains. L'oxydation de l'alcool étant également une nouvelle source de calorique, la température finale du mélange dépendra évidemment de la quantité d'alcool oxydée, de la température initiale des corps mélangés, de la rapidité avec laquelle l'acide sulfurique aura été versé, de la température de l'air extérieur, en un mot des conditions dans lesquelles aura été faite l'expérience. Ajoutons que l'opérateur, qui doit se hâter de verser l'acide sulfurique afin de réserver

(1) *Annales de la Faculté des Sciences de Marseille, loc. cit.*, p. 15.

L'oxydation à la seule minute qui lui est accordée, peut en mettre, dans sa précipitation, quelques gouttes en plus ou en moins, ce qui influera évidemment sur la température à laquelle s'élèvera le matras.

D'ailleurs, M. Röse a introduit lui-même un peu d'arbitraire, en disant que l'acide doit représenter environ les 40 o/o du mélange ; il lui aurait été facile, en augmentant un peu la richesse en sel cristallisé de sa solution de permanganate, puis en diluant à un volume fixe avec de l'eau distillée cette solution additionnée de l'alcool à titrer, d'opérer dans des conditions toujours identiques. Ces détails ont bien leur importance, car cette question de température est ici primordiale, à cause des différences énormes qu'elle peut amener dans les résultats.

#### *Expérience XVI*

Je mets dans un matras 50 c. c. de solution de permanganate à 1 p. 100, à la température de  $+15^{\circ}$  ; après addition de 20 c. c. d'acide sulfurique concentré, la température s'élève jusqu'à  $+78^{\circ}4$ .

#### *Expérience XVII*

Je mets de 0 gr. 025 à 0 gr. 05 d'alcool dans un matras de 300 c. c. avec 50 c. c. de solution de permanganate à 1 p. 100. Après addition de 20 c. c. d'acide sulfurique, le thermomètre monte à  $69^{\circ}$ . Une minute d'attente pendant laquelle se produit un vif dégagement de bulles gazeuses, puis j'ajoute 100 c. c. d'eau ; la température tombe subitement à  $40^{\circ}5$  et se met à baisser graduellement.

La température initiale des divers liquides mélangés n'avait pas été prise ; elle devait être environ de  $+15^{\circ}$ , température moyenne du laboratoire.

On voit à quelles hauteurs monte la colonne thermométrique, hauteurs différentes néanmoins dans ces deux expériences. Même après addition des 100 c. c. d'eau prescrits par M. Röse, la température, dans l'expérience XVII, a été encore de 40°5. Or, ne savons-nous pas que l'acide permanganique se décompose à partir de 40° ?

Nous pouvons donc en conclure qu'il y aura perte d'une partie de l'acide permanganique du fait du procédé lui-même, en l'absence de toute matière organique réductrice. L'expérimentation confirmera d'ailleurs cette hypothèse.

### *Expérience XVIII*

Je prends d'abord 50 c. c. d'une solution de permanganate à 1 p. 100, j'y ajoute ensuite 100 c. c. d'eau distillée, 60 c. c. de solution de tétraoxalate (ce chiffre de 60 c. c. m'ayant été indiqué par un essai préliminaire), et alors seulement 20 c. c. d'acide sulfurique. Le tout, chauffé au bain-marie, est additionné de la même solution de permanganate jusqu'à coloration rose : soit 3 c. c. 1.

Opérant d'une façon différente, j'ajoute, à 50 c. c. de solution permanganique, 20 c. c. d'acide sulfurique concentré, et j'attends une minute. Le matras devient très chaud, mais on n'entend pas de dégagement gazeux. La liqueur étendue de 100 c. c. d'eau distillée, puis de 60 c. c. de tétraoxalate (on voit que c'est le procédé Röse suivi de point en point, mais sans alcool), est chauffée au bain-marie, puis additionnée, jusqu'à coloration rose, de la solution de permanganate : résultat 13 c. c. 1.

La différence entre 13 c. c. 1 et 3 c. c. 1, soit 10 c. c., représente la quantité de permanganate détruit. 10 c. c. sur 50 constitue du 20 p. 100.

### *Expérience XIX*

Dans un matras de 500 c. c. je mets 50 c. c. de solution de permanganate, puis 100 c. c. d'eau, 60 c. c. de solution oxalique, 20 c. c. d'acide sulfurique. Après chauffage, il faut, pour avoir la coloration rose, 4 c. c. 2 de solution permanganique.

Opérant avec les mêmes produits et les mêmes pipettes, mais en suivant rigoureusement la marche du procédé Rôse, j'obtiens pour le titrage final 36 c. c. 45.

La différence, 32 c. c. 25, représente du 64,50 p. 100.

C'est le permanganate perdu.

Pendant la minute d'attente il s'était produit un dégagement gazeux assez vif.

Ces diverses expériences m'ont semblé devoir signer la condamnation définitive du procédé.

### V. — MÉTHODE D'OXYDATION PAR LE BICHROMATE DE POTASSE

#### *Procédé Nicloux*

Je n'aurais cité que pour mémoire le procédé Nicloux (1) s'il n'avait eu l'honneur, après avoir été repris par MM. P. Bordas et Sig. de Raczkowski, d'être présenté à l'Académie des Sciences par M. Schützemberger (2). Voici le résumé de la communication faite à l'Académie, tel qu'il est reproduit dans les Comptes Rendus :

«.....Si dans une solution très diluée d'alcool, de 1/500 à 1/3000, on ajoute une solution de bichromate de potasse à

(1) *Bulletin de la Société de Biologie*, 31 juillet 1896.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXIII, N° 24 (14 décembre 1896), page 1071.

20 gr. par litre, puis de l'acide sulfurique, l'alcool est oxydé; le bichromate passe à l'état de sel de chrome. Si le bichromate n'est pas en excès, la solution est vert bleuâtre, couleur du sulfate de sesquioxyde de chrome étendu ; si, au contraire, il est en très petit excès, cette solution est vert jaunâtre. La différence de teinte est très appréciable.

» Pour effectuer un dosage, M. Nicloux verse dans des tubes à essais 5 c. c. de chacune des solutions types d'alcool suivantes, 1/500, 1/666, 1/1000, 1/1500, 1/2000, 1/3000. Il ajoute dans chacun de ces tubes 2 c. c. à 3 c. c. d'acide sulfurique concentré, puis respectivement 2 c. c., 1 c. c. 5, 1 c. c., etc., d'une solution de bichromate à 20 gr. par litre. Toutes les liqueurs ainsi obtenues sont vert jaunâtre. Il répète l'expérience en prenant cette fois 0 c. c. 10 en moins de bichromate, soit 1 c. c. 9, 1 c. c. 4, 0 c. c. 9, etc. Les liqueurs sont vert bleuâtre. Cela fait, il opère de la même façon sur l'échantillon à essayer. Il obtient ainsi des séries de tubes contenant les divers types et la solution alcoolique, parmi lesquels il cherche les deux tubes, de l'une et de l'autre de ces séries, dont les teintes se correspondent. Le tube de la série des types fournit le titre alcoolique de la solution essayée. Si le titre de l'échantillon dépasse 1/500, il se dilue pour l'examen dans les limites dans lesquelles sont compris les types.

» Notre modification porte sur la suppression de ces solutions titrées d'alcool en employant une solution de bichromate à 21 gr. par litre, dont 1 c. c. correspond exactement à 0° 1 d'alcool pour 100 en volume de solution alcoolisée; l'essai portant également sur 5 c. c. de cette dernière additionnée de 2 c. c. d'acide sulfurique. Le nombre de centimètres cubes ou de 1/10 de centimètres cubes nécessaires pour obtenir une liqueur verte représente donc le titre alcoolique de la solution.

» Nous avons pensé qu'on pourrait doser la glycérine par le même procédé, etc.»

Il faut reconnaître que les perfectionnements apportés à ce procédé par MM. Bordas et Raczkowski, la suppression des types et la détermination de l'acide sulfurique à ajouter, sont des plus importants. En effet, en suivant à la lettre les instructions de M. Nicloux, on obtenait des résultats absolument fantaisistes. La réduction du bichromate, immédiate dans le début, devient de plus en plus lente quand on verse goutte à goutte la solution chromique dans le mélange d'alcool et d'acide sulfurique ; elle finit par demander quelques secondes, puis quelques minutes, enfin des heures. Et s'il est possible à une main exercée de s'arrêter toujours au même point, par exemple lorsque la réduction demandera 15 secondes à s'accomplir, comment pourra-t-on comparer cet essai à des types déjà établis depuis un moment, et qui, vert jaune au moment où on les a obtenus, sont devenus vert bleu dans l'intervalle ?

Un autre inconvénient, très sérieux, provenait de l'incertitude dans la quantité d'acide sulfurique à ajouter : 2 à 3 c. c., disait M. Nicloux ; or, la chaleur accélérant beaucoup l'oxydation de l'alcool par l'acide chromique, un alcool qui, additionné de 2 c. c. d'acide sulfurique, met 15 secondes à passer au vert bleu sous l'influence du réactif chromique, à partir de 2 c. c. 3 par exemple, peut aller jusqu'à 2 c. c. 8, 3 c. c. même, s'il est additionné de 3 c. c. d'acide sulfurique. Tout cela à cause de la différence de température entre les deux tubes.

Ces chiffres de 2 c. c. 3, 3 c. c. ne doivent pas être tenus cependant pour des résultats absolument rigoureux, cela provient de ce qu'il est très difficile de savoir à quel moment il faut s'arrêter de verser la solution de bichromate. Étant peu habitué à comparer les diverses teintes du vert bleu et du vert jaune, il m'est arrivé d'hésiter entre des nuances très voisines pour mon œil, et représentant cependant entre elles des différences de 0 c. c. 1 à 0 c. c. 2 de solution chromique.

Comme les teneurs en alcool entre lesquelles le procédé est le plus applicable, d'après M. Nicloux, sont  $1/666$  et  $1/1000$ , et que les doses de bichromate correspondantes sont celles de 1 c. c. 5 et 1 c. c., une différence de 0 c. c. 2 représente du 13 ou du 20 o/o.

Il en résulte que ce procédé, même modifié par M. Bordas, manque en grande partie son but, qui est le dosage de l'alcool à l'état de traces ; il donne des résultats beaucoup plus rapides que la prise de densité par le flacon ; mais je ne le crois pas plus précis que le procédé Röse. Je sais d'ailleurs que des chimistes des plus habiles, à Marseille, ont essayé en vain d'en tirer parti pour le dosage de la glycérine.

#### *Procédé Reischauer*

Je ne connais de ce procédé que ce qu'en dit M. Röse. Je n'ai pu me procurer le journal allemand dans lequel il a paru (1) ; et je ne l'ai trouvé ni résumé ni mentionné dans aucune des publications de l'époque que j'ai parcourues.

Voulant, dans l'analyse de la bière, combiner le dosage de l'alcool et celui de l'extract, Reischauer amenait au moyen d'un courant d'air, dans un tube de Liebig, les vapeurs alcooliques qui s'échappent pendant la préparation de l'extract. Ce tube à boules renfermait une solution titrée et chaude de bichromate de potasse, additionnée d'acide sulfurique, qui oxydait l'alcool en acide acétique. L'excès de bichromate était dosé au moyen de sulfate de fer ammoniacal et de solution de caméléon.

M. Röse ajoute que la réaction n'est pas aussi régulière que

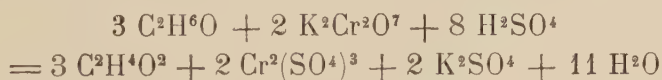
(1) *Repert. f. pharm.*, Bd. 11, S. 501 (1866).

l'admettait Reischauer et que ce procédé, après n'avoir trouvé aucun écho, fut bientôt abandonné par Reischauer lui-même.

Il est certain qu'il devait donner des mécomptes. L'alcool n'étant pas la seule matière organique oxydable par l'acide chromique qui s'échappe de la bière pendant la préparation de l'extrait, on est amené à compter comme alcool plusieurs substances qui se trouvent dans la bière pure en quantité bien appréciable, et l'on commet ainsi une erreur par excès.

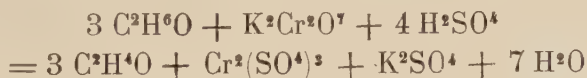
Si l'on se souvient encore que dans mes essais sur l'absorption de l'alcool perdu pendant les fermentations, j'ai trouvé que les vapeurs alcooliques traversent un tube de Liebig à 7 boules, renfermant du bichromate acide et chauffé à 37°, on peut entrevoir la possibilité de pertes de ce chef. Il est probable cependant qu'en chauffant davantage (comme le faisait Reischauer) la solution de bichromate, on doit arriver à un arrêt plus complet ; peut-être même ne laisse-t-on échapper à l'action oxydante aucune trace de vapeurs alcooliques.

Un écueil beaucoup plus sérieux consiste dans l'équation de la réaction. Autant qu'il semble découler de la description donnée par M. Röse, Reischauer, admettant comme certaine l'oxydation de l'alcool en acide acétique, avait dû établir son calcul en se basant sur la formule suivante :



Trois molécules d'alcool en réduisent deux de bichromate ; il est facile d'en déduire la quantité d'alcool correspondant à 1 gr. de bichromate.

La formule ainsi obtenue est loin d'être exacte. Pendant l'oxydation il se fait, en effet, de l'aldéhyde en grande quantité.



Trois molécules d'alcool ne correspondent plus qu'à une de

bichromate ; si l'on emploie la formule précédente, on commettra une erreur par défaut ; et je ne tiens compte ni de l'acétal ni des autres produits qui se forment en faible quantité en même temps que l'acide acétique et l'aldéhyde.

On comprend que le procédé ait été bientôt abandonné.

### *Nouveau procédé*

Pour améliorer beaucoup le procédé Reischauer, il suffirait d'oxyder l'alcool par le bichromate acide, sans rien préjuger des produits qui se forment dans ces conditions, et de doser ensuite le bichromate restant par le sulfate de fer ammoniacal. Pour éviter de se servir du permanganate de potasse, employé par Reischauer pour titrer à la fin l'excès de sulfate de fer, moyen qui nécessite un titrage préalable du permanganate, il suffira de n'ajouter de sel ferreux que la quantité nécessaire, en prenant comme terme de passage le moment où une goutte de solution donnera une couleur bleue nette avec une goutte de solution de ferricyanure de potassium. Ainsi modifié, ce procédé n'est autre que celui qui a été proposé par M. Hehner (1) pour le dosage de la glycérine, dans lequel il donne d'excellents résultats.

Le bichromate de potasse est un oxydant très précieux et d'un maniement extrêmement commode. Inaltérable à l'air, soit sec, soit humide, il ne renferme pas d'eau de cristallisation et peut être obtenu à un grand état de pureté. Ses solutions, très stables, ne changent pas spontanément de titre comme celles de permanganate ; il est en outre d'une solubilité bien suffisante dans la pratique. Avant d'employer ce sel

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 5<sup>e</sup> série, t. XX, p. 133.

à la fabrication de liqueurs titrées, il faut évidemment bien s'assurer qu'il ne renferme pas de sulfates : c'est là sa principale impureté.

Le sulfate de fer ammoniacal doit être employé de préférence à tout autre sel ferreux à cause de sa stabilité relative. On sera bien obligé d'en prendre le titre chaque fois qu'on voudra procéder à une analyse ; mais ses solutions, acidulées par l'acide sulfurique pour plus de sûreté, ne changeront pas sensiblement de titre pendant la durée d'un essai. Le contraire serait à craindre avec les autres sels ferreux qu'on pourrait utiliser. Réducteur énergique et sûr, ce sulfate double se transforme en sulfate ferrique sous l'influence du bichromate, tandis que le bichromate donne naissance à de l'alun de chrome. En mettant une goutte de cette solution sur une plaque de verre ou sur une assiette avec une goutte de solution de ferricyanure de potassium, il ne se produira rien tant qu'il n'y aura pas excès de sel ferreux. Mais quand tout le bichromate aura été réduit, si nous additionnons la solution d'une nouvelle quantité de sel ferreux, une goutte de ce mélange donnera avec une goutte de ferricyanure une couleur bleue très nette : il se formera du bleu de Turnbull.

La solution de ferricyanure de potassium devra être toujours très fraîchement préparée ; car dans un flacon en vidange elle se réduit sous l'influence des agents extérieurs, et au moment de l'analyse le ferrocyanure formé donnera pour son compte un précipité de bleu de Prusse avec le sulfate ferrique produit pendant l'essai.

Le terme de la réaction sera donc impossible à saisir.

Pour mes essais j'avais ainsi composé mes solutions :

|                                    |                       |
|------------------------------------|-----------------------|
| 1° Bichromate de potasse . . . . . | 100 gr.               |
| Acide sulfurique pur . . . . .     | 150 c. c.             |
| Eau distillée . . . . .            | Q. S. pour 1000 c. c. |

- 2° Sulfate de fer ammoniacal . Quantité variable.  
 Acide sulfurique pur . . . . . 20 c. c.  
 Eau distillée . . . . . Q. S. pour 1000 c. c.
- 3° Ferricyanure de potassium . 0 gr. 40 à 0 gr. 50  
 Eau distillée . . . . . 100 c. c.

La quantité de sulfate de fer a varié dans mes solutions entre 50 et 150 gr. par litre ; j'ai finalement adopté 50 gr. environ, ce qui donne plus de sensibilité à la méthode. La solution est alors un peu faible ; lorsque tout le bichromate a été réduit pendant l'analyse, le ferricyanure n'enregistre pas immédiatement l'addition d'un excès de sel ferreux ; on est obligé d'ajouter à cet effet deux ou trois gouttes en excès de solution réductrice. Il est bien simple d'ailleurs d'en tenir compte dans le calcul.

Comme il est impossible de fixer d'une manière précise les quantités relatives d'aldéhyde, d'acide acétique, etc., qui se forment dans l'oxydation par le bichromate, j'ai été obligé de déterminer expérimentalement à combien d'alcool correspond la disparition d'une quantité donnée de bicarbonate dans les conditions où j'ai opéré. Ayant trouvé que 4 gr. 15266 de bichromate sont réduits par 1 gr. d'alcool absolu, je propose de faire une solution renfermant :

|          |                                 |                       |
|----------|---------------------------------|-----------------------|
| Sol. A { | Bichromate de potasse . . . . . | 103 gr. 816           |
|          | Acide sulfurique pur . . . . .  | 150 c. c.             |
|          | Eau distillée . . . . .         | Q. S. pour 1000 c. c. |

10 c. c. de cette solution représentent 0 gr. 25 d'alcool absolu.

Pour avoir l'alcool absolu qui a servi à cette détermination, j'ai pris de l'alcool fourni sous ce nom par une maison de droguerie et marquant près de 100°. Après digestion de trois jours sur de la baryte caustique, cet alcool a jauni, ce qui marquait la formation d'alcoolate de baryte. Il a été alors dis-

tillé dans un ballon surmonté d'un tube à trois beules de Lebel et Henninger à spirales métalliques ; à la suite était un réfrigérant de Liebig, puis un récipient fermé placé dans la glace et communiquant avec l'air libre par un tube en U à chlorure de calcium, suivi d'une éprouvette à pied pleine de chlorure de calcium également. Les diverses parties de cet appareil, après lavage soigneux à l'acide sulfurique et à l'eau distillée, avaient été séchées dans une étuve à 100°, puis mises à refroidir dans une cage à acide sulfurique. L'alcool n'avait été recueilli que lorsque le thermomètre était devenu immobile ; celui-ci n'avait d'ailleurs pas varié pendant la durée de la distillation. Aussitôt plein, le flacon qui servait de récipient avait été soigneusement bouché à l'émeri et mis en demeure dans la cage à acide sulfurique. L'essai à l'alcoolate de baryte a montré que l'alcool était réellement absolu.

Voici quel est le manuel opératoire de ce procédé :

Mettre dans un matras 50 c. c. de la solution A de bichromate (à 103 g. 816 par litre), puis l'alcool à doser en quantité suffisante pour qu'il n'y ait pas réduction de plus du  $\frac{1}{5}$  ou du  $\frac{1}{4}$  du bichromate employé, par conséquent pas plus de 0g.30, couvrir incomplètement avec un bouchon de liège. Il faut alors chauffer le matras pendant une heure au bain-marie ; après refroidissement, porter à un volume connu, 100 c.c. ou 200 c.c., dont on prend un dixième, 10 c.c. ou 20 c.c., sur lequel on effectue le dosage. A cet effet, on met cette prise d'essai dans un vase à saturation sur la paroi duquel a été marqué une fois pour toutes un trait de jauge approximatif, 150 c.c. par exemple ; on ajoute une quantité d'eau distillée suffisante pour que le volume total du liquide, après saturation par la solution de sulfate ferreux, soit égal au volume choisi, celui de 150 c.c. me paraissant très convenable. On ajoute alors graduellement la solution suivante de sulfate ferreux :

|        |   |                             |                      |
|--------|---|-----------------------------|----------------------|
| Sol. B | { | Sulfate de fer ammoniacal.  | 50-60 gr.            |
|        |   | Acide sulfurique pur. . . . | 20 c.c.              |
|        |   | Eau distillée. . . . .      | Q. S. pour 1000 c.c. |

la liqueur passe au brun foncé, puis au vert jaune, enfin à un vert bleu brillant; mais on doit regarder la couleur seulement comme une donnée très approximative sur le degré d'oxydation plus ou moins avancé du bichromate. De temps en temps on prélève une goutte, qui est déposée sur une plaque de verre ou de porcelaine, avec une goutte d'une solution faible et récente de ferricyanure; lorsqu'il y a bleuissement on s'arrête. Pour n'avoir pas à prélever un nombre trop grand de gouttes, ce qui serait par trop fastidieux et entraînerait à erreur, je crois préférable de faire d'abord un essai préliminaire, dans lequel on verse la solution [de sulfate ferreux par centimètres cubes ou par demi-centimètres cubes à la fois. Ceci a deux avantages: l'un, d'indiquer le point précis à partir duquel il ne faut plus verser la liqueur réductrice que goutte à goutte, l'autre, d'apprendre approximativement quelle quantité d'eau distillée il faut ajouter pour amener le contenu du vase à saturation à représenter 150 c.c. Reste à connaître le nombre de gouttes, ou mieux de dixièmes de centimètres cubes de la solution de sulfate ferreux qu'il faut mettre dans 150 c.c. d'eau distillée pour produire avec le ferricyanure une couleur bleue nette. Il est évident que le nombre trouvé devra être retranché de celui qu'on a déjà obtenu.

Pour doser la solution de sulfate ferreux, opération qui doit être faite chaque fois que l'on commence une série d'essais, il suffira de prendre 5 c.c. de solution de bichromate de potasse — ou, pour opérer avec plus de précision, 50 c.c. que l'on diluera ensuite comme pour les essais, avec les mêmes flacons jaugés et les mêmes pipettes — et d'en prendre le titre comme il est dit plus haut.

Choisissons un exemple copié sur mon cahier d'observations :

|                                                                      |                           |
|----------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Je pèse, par double pesée, de l'alcool absolu dans un flacon à émeri |                           |
| pesant, vide.....                                                    | 160 <sup>g</sup> — 22,803 |
| Plein.....                                                           | 160 <sup>g</sup> — 1,492  |
| Différence.....                                                      | <u>21<sup>g</sup>311</u>  |

Cet alcool est additionné d'eau distillée Q. S. pour 1000 c. c. Deux matras, renfermant chacun 50 c. c. de solution de bichromate (à 100<sup>g</sup> 0/00), reçoivent, le premier 10 c. c. (matras I), le deuxième 20 c. c. de la solution alcoolique (matras II), puis ils sont chauffés pendant une heure au bain-marie. Pendant cette opération je titre la liqueur du sulfate de fer ; à cet effet 50 c. c. de solution de bichromate sont étendus à 200 c. c. avec de l'eau distillée ; de cette dilution je prélève 20 c. c. (représentant 5 c. c. de réactif chromique) qui demandent pour être entièrement réduits 72 c. c. 15 de solution de sulfate de fer, le mélange occupant le volume de 150 c. c. D'autre part, il faut trois gouttes ou 0 c. c. 15 de sulfate de fer pour donner une couleur bleue nette avec le ferricyanure. Ces 0 c. c. 15 étant retranchés de 72 c. c. 15, il reste 72 c. c.

Le contenu du matras I est également dilué à 200 c. c. ; j'en prends 20 c. c. qui sont réduits par 59 c. c. 40 de sel ferreux ; 59 c. c. 40 — 0 c. c. 15 = 59 c. c. 25. La différence entre 72 c. c. et 59 c. c. 25 est de 12 c. c. 75. Le matras II exige dans les mêmes conditions 46 c. c. 65 ; chiffre corrigé : 46 c. c. 50. Différence entre 72 c. c. et 46 c. c. 50 = 25 c. c. 50.

Les prises d'essai d'alcool absolu avaient été 0<sup>g</sup>,21311 et 0<sup>g</sup>,42622.

La quantité de liqueur chromique disparue, déduite des volumes de solution de fer obtenus, est donnée pour le matras I par le rapport

$$\frac{5 \times 12,75}{72} = 0 \text{ c. c. } 88541$$

Comme le dosage n'a porté que sur un dixième de la solution de bichromate employée, mais comme d'autre part la liqueur renfermait un dixième de sel dissous, il s'ensuit que la quantité de bichromate cristallisé réduite a été de 0<sup>g</sup>,88541.

De même pour le matras II elle a été de 1<sup>g</sup>,77082.

Comme 4<sup>s</sup>,15266 de bichromate réduit représentent 1 gramme d'alcool oxydé, on a

$$\begin{array}{l} \text{Matras I} \quad \frac{0,88541}{x} = \frac{4,15266}{1} \quad x = 0^s,21321 \\ \text{Matras II} \quad \frac{1,77082}{x} = \frac{4,15266}{1} \quad x = 0^s,42642 \end{array}$$

Le calcul aurait été plus simple si j'avais employé la solution A à 103 gr. 816 de bichromate par litre, dont 10 c. c. auraient représenté 0 gr. 25 d'alcool absolu.

On trouvera peut-être qu'il est un peu long de chauffer ainsi pendant une heure; mais cet inconvénient sera de beaucoup diminué quand on aura plusieurs essais à faire; il sera facile de doser certains échantillons, tandis que d'autres seront au bain-marie et ainsi de suite.

Il serait, je crois, imprudent de chauffer moins longtemps. J'ai fait des essais à ce sujet en chauffant du bichromate de potasse et de l'alcool en quantité connue pendant une demi-heure, une heure et une heure et demie. La réduction n'était pas complète au bout de demi-heure, tandis que je n'ai pas trouvé de différence bien sensible entre les échantillons chauffés pendant une heure ou une heure et demie.

Comme le but que je cherchais à atteindre n'était pas d'arriver à une combustion complète de l'alcool, je n'ai pas essayé de chauffer plus longtemps. L'essentiel est d'être fixé sur un temps de chauffe suffisant, auquel on puisse raisonnablement s'arrêter, et qui soit le même pour toutes les analyses, afin d'en rendre les résultats comparables.

On pourra objecter encore que ce procédé a l'inconvénient de donner en poids la teneur en alcool des liquides examinés, alors que, dans la pratique, cette teneur est exprimée en unités conventionnelles. Je n'ai pas à faire ici le procès des degrés centésimaux de Gay-Lussac; des voix infiniment plus

autorisées que la mienne se sont élevées contre eux. Lejeune a construit un pèse-alcool destiné à supplanter celui de Gay-Lussac : peine perdue. L'alcoomètre de Lejeune est oublié malgré les grands services qu'il aurait pu rendre, pour le mouillage des alcools notamment.

Aussi y a-t-il lieu de croire que les transactions commerciales porteront encore pendant longtemps sur les volumes et non sur les poids d'alcool. Les chimistes qui pour le dosage de celui-ci emploieront les méthodes chimiques n'auront, pour transformer leurs résultats en degrés centésimaux, qu'à consulter les tables dressées à ce sujet.

---

## CONCLUSIONS

1° L'eau à la température ordinaire, l'acide sulfurique, le bichromate et le permanganate de potasse n'absorbent pas la totalité de l'alcool perdu pendant les fermentations. Il faut pour cela faire passer l'acide carbonique dans au moins trois matras renfermant de l'eau distillée et placés dans la glace.

2° Les méthodes physiques pour le dosage de l'alcool sont généralement insuffisamment précises. La délicate prise de densité par la méthode du flacon est la seule qui permette le dosage quand l'alcool est en faible quantité.

Du côté des procédés chimiques, on doit rejeter ceux de Reischauer, Morell, Röse, Nicloux, Bordas et Raczkowski; mais on peut néanmoins arriver au dosage de l'alcool, fût-il seulement à l'état de traces, en modifiant le procédé Reischauer.

C'est alors le procédé au bichromate de potasse acide, en employant pour le titrage le sulfate de fer ammoniacal, le ferrieyanure de potassium servant à indiquer le terme de la réaction.

Vu et permis d'imprimer:  
Montpellier, le 24 mai 1897.  
*Le Recteur,*  
J. GÉRARD.

Vu et approuvé:  
Montpellier, le 24 mai 1897.  
*Le Directeur,*  
F. JEANJEAN.

---

## LISTE DES OUVRAGES CITÉS DANS LE COURS DE CE TRAVAIL

---

- American Chemist.  
Annales de chimie et de physique.  
Annales de la Faculté des Sciences.  
BOURGOIN.— Acides organiques (Encyclopédie chimique de Wurtz).  
Bulletin de la Société de biologie.  
Bulletin de la Société chimique.  
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.  
CROS.— L'alcoométrie et les alcoomètres. Thèse de Montpellier (1896).  
Décret du 27 septembre 1884 sur les alcoomètres.  
Dictionnaire des falsifications de Chevalier et Baudrimont, nouvelle  
édition, par le docteur Héret (1895).  
DUCLAUX.— Chimie biologique (Encyclopédie chimique de Wurtz).  
Journal of the Chemical Society.  
Journal de pharmacie et de chimie.  
Moniteur scientifique du docteur Quesneville.  
PASTEUR.— Etudes sur la bière (1876).  
— Etudes sur le vin (1873).  
Repertorium für Pharmacie.  
Supplément du Codex (1895).  
Union pharmaceutique.  
WILL.— Jahresbericht.  
Zeitschrift für angewandte Chemie.
-



## LISTE DES PRÉPARATIONS

---

Acide azotique officinal, 1 litre.

Acide chlorhydrique officinal, 1 litre.

Anhydride chromique, 100 grammes.

Acide lactique officinal, 200 grammes.

Potasse pure à l'alcool, 100 grammes.

Eau de chaux officinale, 1 litre.

Collodion simple, 300 grammes.

Glycéré de chaux, 250 grammes.

---





